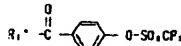


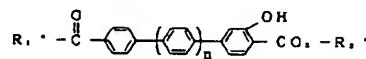
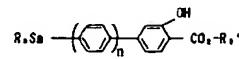
(54) KETONE TYPE FERROELECTRIC LIQUID CRYSTAL COMPOUND AND CHIRAL SMECTIC LIQUID CRYSTAL COMPOSITION USING THE SAME

- (11) 5-294898 (A) (43) 9.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-121320 (22) 14.4.1992
 (71) KANEBO LTD (72) YUKIHIRO FUKUSHIMA(2)
 (51) Int. Cl^s. C07C69/94, C09K19/12, C09K19/58, G02F1/13



PURPOSE: To obtain the subject compound, composed of a specific ketone group-containing polyphenylene compound, having great spontaneous polarization and capable of providing a chiral smectic liquid crystal composition such as an optical switch or an optical shutter having operation display of high image quality and high-speed responsiveness.

CONSTITUTION: p-Bromophenol is acetylated and converted into a trialkyltin derivative, which is then made to react with a carboxylic acid chloride to deprotect the hydroxyl group. The resultant compound is subsequently converted into a trifluoromethanesulfonic acid ester. Thereby, a compound expressed by formula I (R_1^* is 4-20C optically active group) is obtained. On the other hand, the amino group in 4-aminosalicylic acid is iodinated and esterified with an optically active alcohol. The obtained ester is subjected to coupling reaction with p-bromophenylboric acid and then allowed to react with a trialkyltin compound to afford a compound of formula II [R_1^* is the same kind as that of R_1^* ; (n) is 0-2; R is alkyl]. The resultant compound is made to react with the compound of formula I to provide the objective ketone type ferroelectric liquid crystal compound expressed by formula III. Furthermore, the objective chiral smectic liquid crystal composition is obtained by adding $\geq 1\text{mol}\%$ compound of formula III to other liquid crystal compounds capable of exhibiting the chiral smectic C phase.



(54) ALKYNYL ARYL CARBONATE

- (11) 5-294899 (A) (43) 9.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-128198 (22) 21.4.1992
 (71) KANKYO KAGAKU CENTER K.K. (72) MASATOSHI KAWASHIMA
 (51) Int. Cl^s. C07C69/96

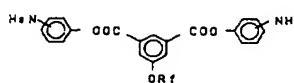
PURPOSE: To obtain a new alkynyl aryl carbonate, having highly reactive carbon-carbon triple bond and useful in synthetic reaction for carbonic acid esters, etc., by reacting an alkynol with an aryl chloroformate in the presence of a base in an inert solvent.

CONSTITUTION: An alkynol (e.g. 1-butyn-3-ol) is dissolved in isopropyl ether, etc., and pyridine, etc., are added thereto while cooling the solution with ice. A solution of an aryl haloformate (e.g. phenyl chloroformate) in isopropyl ether, etc., is dropped thereinto so as not exceed 5°C. The resultant mixture is stirred at ambient temperature for 30min and made to react. Water is then added thereto and extraction is carried out by using isopropyl ether. The obtained extract solution is washed with water and dried with anhydrous sodium sulfate. The solvent is distilled away at ambient temperature under reduced pressure to afford a crude product, which is subsequently purified by silica gel chromatography to provide the objective alkynyl aryl carbonate expressed by the formula (R is 4-20C alkyl; Ar is phenyl, nitrophenyl, etc.) (e.g. 1-butynylhexyl phenyl carbonate).



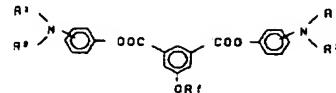
(54) FLUORINE-CONTAINING AROMATIC DIAMINE COMPOUND, FLUORINE-CONTAINING DIAMINE COMPOUND HAVING PROTECTED AMINO GROUP AND PRODUCTION THEREOF

- (11) 5-294903 (A) (43) 9.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-37345 (22) 25.2.1992 (33) JP (31) 92p.34898 (32) 21.2.1992
 (71) HITACHI CHEM CO LTD (72) SHINJI TAKEDA(3)
 (51) Int. Cl^s. C07C219/34, C07C213/02, C07C213/06



PURPOSE: To obtain a new fluorine-containing aromatic diamine compound, useful as a raw material for polyimides, polyamides, etc., having various high performances and functions in addition to excellent heat resistance and producible in good yield and its new intermediate.

CONSTITUTION: The objective fluorine-containing aromatic diamine compound is expressed by formula I (R_1 is C_nF_{2n+1} [(n) is 6-12] and contains one double bond; H of the benzene ring can suitably be substituted; two amino groups may respectively be bound to any of the o-, m- and p-positions with respect to the ester bonds}, e.g. bis(4-aminophenyl) 5-(perfluorononyloxy)isophthalate and the objective fluorine-containing diamine compound which is its intermediate, expressed by formula II (R^1 is monovalent organic group; R^2 is H or R^1 and R^2 are bivalent organic group; two N atoms are bound to any of the o-, m- and p-positions with respect to the ester bonds) and having the protected amino group, e.g. bis(4-benzylcarbonylaminophenyl) 5-(perfluorononyloxy)isophthalate. This compound expressed by formula I is obtained by subjecting the compound expressed by formula II to the deprotecting reaction.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-294903

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl.⁵
C 07 C 219/34
213/02
213/06

識別記号 庁内整理番号
7457-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全13頁)

(21)出願番号

特願平4-37345

(22)出願日

平成4年(1992)2月25日

(31)優先権主張番号 特願平4-34898

(32)優先日 平4(1992)2月21日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁1番1号

(72)発明者 武田 信司

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 長谷川 雄二

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 湯佐 正己

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

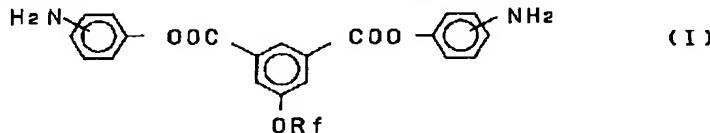
(54)【発明の名称】 含フッ素芳香族ジアミン化合物、アミノ基が保護された含フッ素ジアミン化合物及びそれらの製造法

(57)【要約】

【目的】フッ素含有量が多く、ポリイミド、ポリアミド等の原料として有用な新規なジアミンを提供する。

【構成】下記化1【一般式(I)】で表される含フッ素芳香族ジアミン化合物。

【化1】



[ただし、一般式(I)中、R_fは-C_nF_{2n+1}（ここでnは6～12の整数を示す）を示し、これは二重結合を1個含み、適宜分岐していてもよく、、ベンゼン環の

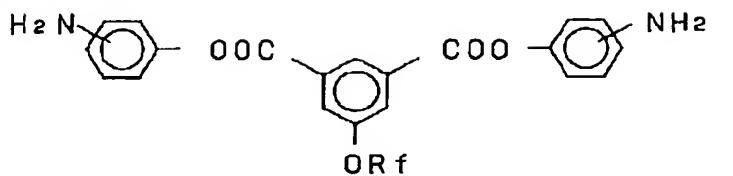
水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素または臭素で置換されていてもよい]。

(2)

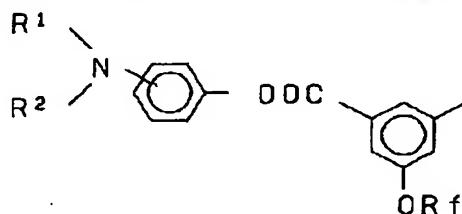
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化1 [一般式(I)]

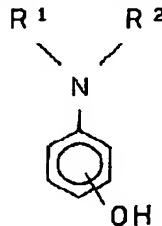


[ただし、式中R_fは、-C_nF_{2n-1}（ここでnは6～12の整数を示す）を示し、これは二重結合を1個含み、適宜分岐していてもよく、ベンゼン環の水素は、適宜置換されていてもよく、2個のアミノ基はそれぞれエステル結合に対してオルト位、メタ位またはパラ位に結合する。]



[ただし、一般式(II)中R_fは、-C_nF_{2n-1}（ここでnは6～12の整数を示す）を示し、これは二重結合を1個含み、適宜分岐していてもよく、ベンゼン環の水素は、適宜置換されていてもよく、R¹は1価の有機基、R²は水素またはR¹とR²を併せて2価の有機基を示し、2個のR¹及び2個のR²は同一でも異なっていてもよく、2個の窒素原子は、それぞれエステル基に対してオルト位、メタ位またはパラ位に結合している]で表されるアミノ基が保護された含フッ素芳香族ジアミン化合物。

【請求項2】 請求項2に記載の一般式(II)で表されるアミノ基が保護された含フッ素ジアミン化合物を保護基の脱保護反応に供することを特徴とする請求項1に記載の一般式(I)で表わされる含フッ素芳香族ジアミン★



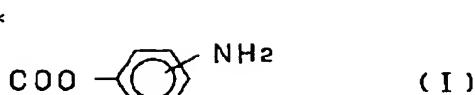
[ただし、一般式(IV)中、R¹は1価の有機基、R²は水素またはR¹とR²を併せて2価の有機基を示し、ベンゼン環の水素は、適宜置換されていてもよく、窒素原子は、ヒドロキシ基に対してオルト位、メタ位またはパラ位に結合している]で表されるアミノ基が保護されたアミノヒドロキシベンゼン化合物とを反応させることを特徴とする請求項2に記載の一般式(II)で表されるアミノ基が保護された含フッ素ジアミン化合物の製造法。

【発明の詳細な説明】

(2)

2

*【化1】

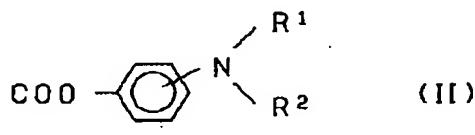


※合している]で表される含フッ素芳香族ジアミン化合物。

10物。

【請求項2】 化2 [一般式(II)]

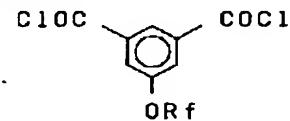
【化2】



★化合物の製造法。

【請求項4】 化3 [一般式(III)]

【化3】



[ただし、一般式(III)中R_fは、-C_nF_{2n-1}（ここでnは6～12の整数を示す）を示し、これは二重結合を1個含み、適宜分岐していてもよく、ベンゼン環の水素は、適宜置換されていてもよい]で表される酸クロライド化合物と化4 [一般式(IV)]

【化4】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、含フッ素芳香族ジアミン化合物、アミノ基が保護された含フッ素ジアミン化合物及びそれらの製造法に関する。

【0002】

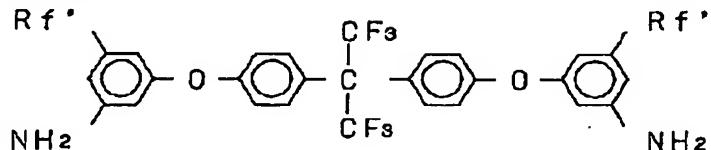
【従来の技術】ポリイミド、ポリアミドなどの縮合系ポリマーは、耐熱性に優れ、電子材料から航空宇宙材料まで、幅広い分野で使用されている。近年、これらの分野では、優れた耐熱性に加えて、種々の高性能、高機能を

50併せ持った材料が必要になってきている。例えば、電子

3

材料分野では、吸湿率、誘電率の低減や透明性の向上が要求されている。しかし、これらの高性能化の要求に十分にこたえることのできる材料は、これまでに得られていない。

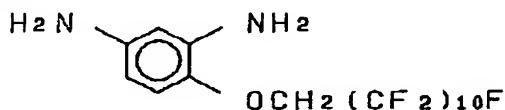
【0003】このような要求を満足するポリマーを得るために、モノマーである芳香族ジアミンの分子構造中に、これらの性能を発現する置換基として、多くのフッ*



[ただし、化5中、R'f'は、パーフルオロアルキル基を示す)で表わされる芳香族ジアミンが示されている。

【0005】また、特開平1-180860号公報に、
化6

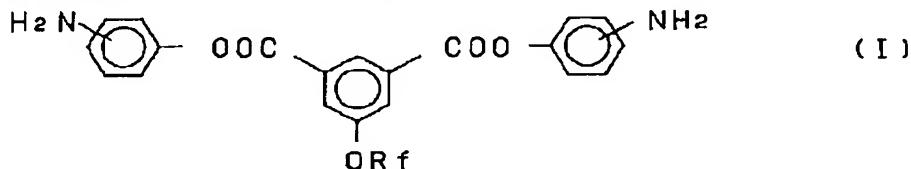
【化6】



で表わされる芳香族ジアミンが示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記特開平1-190562号公報に具体的に示されているのは、パーカルオロアルキル基としてトリフルオロメチル基を置換基とした芳香族ジアミンの製造例だけであり、これではフッ素※



[ただし、一般式(I)中、Rfは、 $-C_nF_{2n-1}$ （ここでnは6-12の整数を示す）を示し、これは二重結合を1個含み、適宜分岐していてもよく、ベンゼン環の水素は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等の置換基で適宜置換していてもよく、2個のアミノ基はそれぞれエステル結合に対してオルト位、メタ位またはパラ位に結合している]で表される化合物である。

【0010】一般式(I)で表される化合物としては、
 5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス
 (4-アミノフェニルエステル)、5-(パーグルオロ
 ノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-メチル-4-
 アミノフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニ
 ルオキシ)イソフタル酸ビス(2-メトキシ-4-アミ
 ノフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオ
 キシ)イソフタル酸ビス(2-フルオロー-4-アミノフ
 エニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキ

* 素原子を含む置換基を導入することが有効であると考えられる。

【0004】従来、多くのフッ素原子を含むパーフルオロアルキル基を導入した芳香族ジアミンの例としては、特開平1-190562号公報に、化5

【化5】

$$\text{Fe}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_4}\text{-}\overset{\text{N}}{\text{C}_6\text{H}_3\text{Rf'}}$$

※含量が低く、要求性能の発現は難しい。

【0007】また、特開平1-180860号公報に示されている芳香族ジアミンは、ベンゼン環とペーフルオロアルキル基との間に、結合解離エネルギーの小さいメチレン基が存在するため、加熱すると結合が切断しやすく、耐熱性に劣るものであった。

【0008】そこで、本発明者らは、多くのフッ素原子をもつ置換基としてパーフルオロアルケニルオキシ基を分子構造中に導入した含フッ素芳香族ジアミン化合物、その中間体及びそれらの製造法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明における含フッ素芳香族ジアミン化合物は、化7〔一般式(I)〕

【化7】

シ) イソフタル酸ビス(2-クロロ-4-アミノフェニルエステル)、5-(ペーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-プロモ-4-アミノフェニルエステル)、5-(ペーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノフェニルエステル)、5-(ペーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-5-メチルフェニルエステル)、5-(ペーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-5-メトキシフェニルエステル)、5-(ペーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-5-フルオロフェニルエステル)、5-(ペーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-クロロフェニルエステル)、5-(ペーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-5-ブロモフェニルエステル)、5-(ペーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノフェニルエステル)、5-(ペーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ア

ミノ-4-メチルフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-メトキシフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-フルオロフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-クロロフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-プロモフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-メチル-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-メトキシ-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-フルオロー-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-クロロー-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-プロモ-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-5-

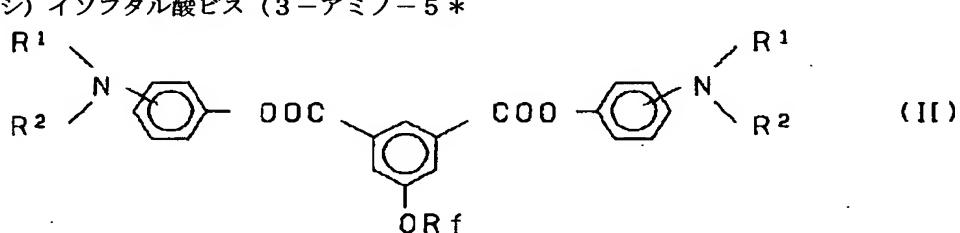
*-クロロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-5-ブロモフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-メチルフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-フルオロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキシニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-メトキシフェニルエステル)などがある。

【0011】これらの化合物において、パーフルオロノネニル基とは、一般式(I)におけるR_fが-C_nF_{2n+1}のものであり、パーフルオロヘキセニル基とは一般式(I)におけるR_fが-C₆F₁₃のものであり、以下も同様である。

【0012】前記に例示した化合物において、パーフルオロノネニル基又はパーフルオロヘキセニル基の代わりに、-C₁₀F₂₁基、-C₁₂F₂₅基等を有する化合物も同様に例示することができる。

【0013】本発明における〔一般式(I)〕で表わされる含フッ素芳香族ジアミン化合物は、化8〔一般式(II)〕

【化8】

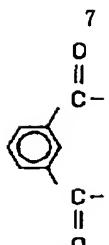


(ただし、一般式(II)中R_fは、-C_nF_{2n+1}（ここでnは6～12の整数を示す）を示し、これは二重結合を1個含み、適宜分岐していてもよく、ベンゼン環の水素は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等の置換基で適宜置換されていてもよい。R¹は1価の有機基、R²は水素またはR¹とR²を併せて2価の有機基を示し、窒素原子は、エストル基に対してオルト位、メタ位またはパラ位に結合している]で表されるアミノ基が保護された含フッ素ジアミンを保護基の脱保護反応に供することを特徴とする方法により製造することができる。

【0014】前記一般式(II)中、R¹としての1価の有機基又はR¹とR²を併せた2価の有機基は、アミノ基を保護する基であり、例えば、R³O C (=O)-基（ここで、R³は水素、アルキル基又はアリール基を示す）、トリチル基、p-トルエンスルホニル基、下記化9の基等がある。

【化9】

※には、ベンジルオキシカルボニル基、t-ブチルカルボニル基、p-メトキシベンジルオキシカルボニル基、p-ニトロベンジルオキシカルボニル基、p-ビフェニルイソプロピルオキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基等がある。アミノ基を保護する基としてはさらに、R⁴C(=O)-基（ここで、R⁴は水素、アルキル基又はアリール基を示す）、トリチル基、p-トルエンスルホニル基、下記化9の基等がある。



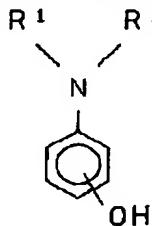
【0015】前記一般式(II)で表されるアミノ基が保護された含フッ素ジアミンとしては、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-メチル-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-メトキシ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-フルオロ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-クロロ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-プロモ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-メチルフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-フルオロフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-クロロフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-ブロモフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-メチルフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-メトキシフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-フルオロフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-クロロフェニルエステル)、5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-ブロモフェニルエステル)、5-

8

(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス
 (4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-メチル-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-メトキシ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-フルオロ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-クロロ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-ブロモ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-メチルフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-メトキシフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-フルオロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-クロロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-ブロモフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-メチルフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-フルオロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-クロロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ) イソフタル酸ビス (2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-ブロモフェニルエステル)、などがある。前記に例示した化合物において、アミノ基の保護基であるベンジルオキシカルボニル基の代わりに、*t*-ブチルオキシカルボニル基、*p*-メトキシベンジルオキシカルボニル基、*p*-ビフェニルイソプロピルオキシカルボニル基、*9*-フルオレニルメチルオキシカルボニル基、前記R⁴C(=O)-基、トリチル基、*p*-トルエンスルホニル

基、前記化9の基等などの基を有する化合物も同様に例示することができる。

【0016】前記脱保護反応は、次のようにして行うことができる。前記一般式(II)で表される化合物を酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ベンゼン、キシレン、アセトン、テトラヒドロフラン等の有機溶剤に溶解した溶液にパラジウム炭素等の触媒の存在下、水素ガスを0~100℃(特に好ましくは室温付近)で通す方法(触媒の使用量は、一般式(II)で表される化合物に対して1~50重量%が好ましく、水素ガスを通す時間は適宜決定すればよいが、通常1~10時間で充分である)、前記一般式(II)で表される化合物を前記したような有機溶媒に溶解し、HF、HBr、HCl、H₂SO₄等の水素酸を加え、反応させる方法(水素酸は、一般式(II)で表される化合物に対して1~50倍当量使用するのが好ましく、HFを使用するときは、室温以下、特に0℃以下で反応させるのが好ましく、その他の水素酸は0~100℃、特に室温付近で反応させるのが好ましい。さらに、反応時間は適宜決定されるが、通常、HFを使用する場合、0.1~1時間、他の水素酸を使用する場合1~10時間で充分である)、前記一般式(II)で表される化合物を炭酸水素ナトリウム、*



[ただし、一般式(IV)中、R¹は1価の有機基、R²は水素またはR¹とR²を併せて2価の有機基を示し、ベンゼン環の水素は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等の置換基で適宜置換されていてよく、窒素原子は、ヒドロキシ基に対してオルト位、メタ位またはパラ位に結合している]で表されるアミノ基が保護されたアミノヒドロキシベンゼン化合物とを反応させることを特徴とする方法により製造することができる。

【0018】前記一般式(III)で表わされる酸クロライド化合物としては、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-メチル-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-メトキシ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-フルオロ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-ブロモ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-クロロ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-フルオロ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-フルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-ブロモ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライドなどがある。

40

【0019】これらの化合物において、パーフルオロノネニル基とは、一般式(III)におけるRfが-C₉F₁₉のものであり、パーフルオロヘキセニル基とは一般式(III)におけるRfが-C₆F₁₃のものであり、以下も同様である。

【0020】前記に例示した化合物において、パーフルオロノネニル基又はパーフルオロヘキセニル基の代わりに、-C₁₀F₂₁基、-C₁₂F₂₅基等を有する化合物も同様に例示することができる。

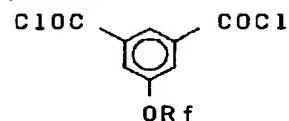
【0021】前記一般式(IV)中、R¹としての1価の有機基又はR¹とR²を併せた2価の有機基は、アミノ基を保護する基であり、このような保護基は、前記一般式(II)において説明したものがある。

【0022】前記一般式(IV)で表わされるアミノ基が

*炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基性化合物及び水の存在下に反応させる方法(塩基性化合物及び水は、それぞれ一般式(II)で表される化合物に対して1~50倍当量使用するのが好ましく、反応は、上記したような有機溶剤の他に、水、メタノール、エタノール等のアルコール、クレゾール等を溶媒として用いて行なってもよい)などがある。

【0017】一般式(II)で表されるアミノ基が保護された含フッ素ジアミン化合物は化10[一般式(II)I)]

【化10】



(III)

[ただし、一般式(III)中、Rfは-C_nF_{2n-1}(ここでnは6~12の整数を示す)を示し、これは二重結合を1個含み、適宜分岐していてよく、ベンゼン環の水素は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等の置換基で適宜置換されていてよい]で表される酸クロライド化合物と化11[一般式(IV)]

【化11】

(IV)

セニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-フルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-ブロモ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライドなどがある。

【0020】前記に例示した化合物において、パーフルオロノネニル基又はパーフルオロヘキセニル基の代わりに、-C₁₀F₂₁基、-C₁₂F₂₅基等を有する化合物も同様に例示することができる。

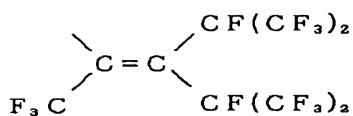
【0021】前記一般式(IV)中、R¹としての1価の有機基又はR¹とR²を併せた2価の有機基は、アミノ基を保護する基であり、このような保護基は、前記一般式(II)において説明したものがある。

50

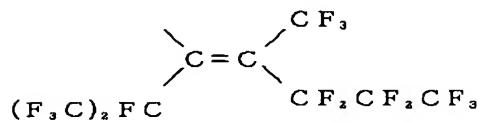
保護されたアミノヒドロキシベンゼン化合物としては、
1-ヒドロキシ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(p-メトキシベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(p-ニトロベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(p-ビフェニルイソプロピルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(9-フルオレニルメチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(アセチルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(4-トルエンスルホニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(トリチルアミノ)ベンゼン
1-ヒドロキシ-3-メチル-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-メトキシ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-フルオロ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-クロロ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-ブロモ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-メチル-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-メトキシ-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-フルオロ-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-クロロ-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-ブロモ-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(p-メトキシベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(p-ニトロベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(p-ビフェニルイソプロピルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(9-フルオレニルメチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-5-メチルベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-5-メトキシベンゼン、1-ヒドロキシ-3-

* (ベンジルオキシカルボニルアミノ) - 5-フルオロベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ) - 5-クロロベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ) - 5-プロモベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ) - 5-メチルベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ) - 5-メトキシベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ) - 5-フルオロベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ) - 5-クロロベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ) - 5-プロモベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ) ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ) ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(p-メトキシベンジルオキシカルボニルアミノ) ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(p-ニトロベンジルオキシカルボニルアミノ) ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(p-ビフェニルイソプロピルオキシカルボニルアミノ) ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(9-フルオニルメチルオキシカルボニルアミノ) ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ) - 4-メチルベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ) - 4-メトキシベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ) - 4-フルオロベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ) - 4-クロロベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ) - 4-プロモベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ) - 4-メチルベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ) - 4-メトキシベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ) - 4-フルオロベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ) - 4-クロロベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ) - 4-プロモベンゼンなどがある。

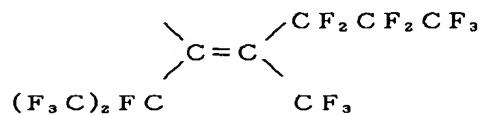
【0023】前記一般式(I)、(II)及び(III)において、これらの式中のR_fとしては、例えば、下記化40 12中、式(a)～(i)の基がある。
【化12】



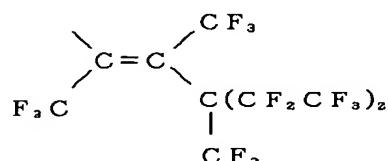
(a)



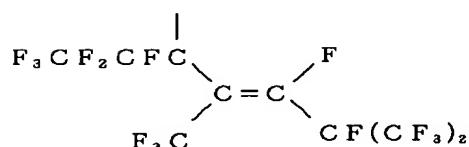
(b)



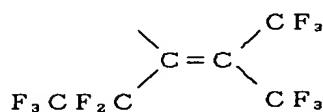
(c)



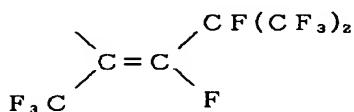
(d)



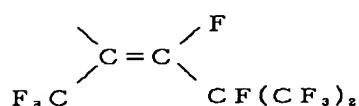
(e)



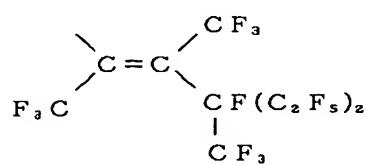
(f)



(g)



(h)

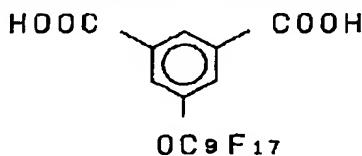


(i)

【0024】一般式 (III) で表わされる化合物の一例としては、5-(パーフルオロノネニルオキシ) イソフタル酸ジクロライドがあり、以下の説明はこの化合物を用いて行なうが、一般式 (III) で表わされる化合物のうち他のものに対して、以下の説明は本質的に異なるところはない。5-(パーフルオロノネニルオキシ) イソ

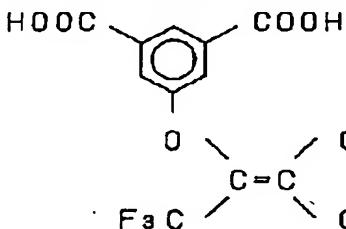
フタル酸ジクロライドとアミノ基が保護されたアミノヒドロキシベンゼン化合物との反応は、新化学講座 14巻 (II) (丸善(株) 昭和52年12月20日発行) 第1020頁以下に示される様な公知の方法を採用することができる。例えば、窒素雰囲気中で反応させ、生成する50 塩酸を捕獲するためにピリジン、トリエチルアミン、ジ

メチルアニリンなどの塩基を用いることが好ましい。塩基の使用量は、生成する塩酸に対して1モル当量～3モル当量用いることが好ましい。1モル当量より少ないと塩酸の捕獲が不十分であり、3モル当量より多いと副反応などにより収率が低下する場合がある。さらに、この反応を促進させる触媒として、N,N-ジメチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジン、ジアザビシクロノネン(DBN)、ジアザビシクロウンデセン(DBU)などの強塩基を用いることができる。触媒の使用量は、塩酸を捕獲するために加えた前記の塩基に対して、0.5モル%から200モル%用いることが好ましい。上記反応は、有機触媒中で行われることが好ましい。用いることのできる溶媒としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフランジエチルエーテルなど酸クロライド、フェノールと反応性のない有機溶媒が使用される。これら有機溶媒は、互いに相溶すれば2種以上を混合して用いても良い。使用する有機溶媒は充分に脱水したものを用*

OC₉F₁₇

(ただし、式中-C₉F₁₇基は二重結合を1個含み、適宜分岐していてもよい)で示される化合物である。

【0027】一般式(V)において、-C₉F₁₇基は、例えば、ヘキサフルオロプロパンの3量体に基づいて導入されるものである。一般式(V)で示される化合物は、例えば、特開昭60-51146号公報に示される※



【0028】各工程で得られる化合物は、カラム分離、アルコールからの再結晶などにより精製することができる。

【0029】

【実施例】

(1) 5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライドの合成

前記式(V)の5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸61.2g(0.1モル)に塩化チオニル120g(0.1モル)を加え、80℃で加熱した。12時間後、反応系は均一な溶液となった。過剰の塩化チオニルを減圧留去後、減圧蒸留を行ない、5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライドを得た(収率51%、得られた化合物の沸点140℃/3mmHg)。

*いることが好ましい。反応系中に水分が存在すると酸クロライドが分解するため収率が低下することがある。前記の反応によって、一般式(IV)で表わされるアミノ基が保護された含フッ素ジアミン化合物が得られるが、これは、溶媒留去、貧溶媒と混合して沈殿させる方法等により分離して次の反応に供してもよく、場合により反応液のまま次の反応に供してもよい。

【0025】5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライドは5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸を塩化チオニル、五塩化リン、三塩化リンなどを用いる酸クロライド合成の公知の方法によって反応させることにより得られる。反応条件については用いる試薬により異なり特に限定されるものではない。

【0026】前記の5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸は、化13【一般式(V)】

【化13】

(V)

※ようへキサフルオロプロパンの3量体と5-ヒドロキシイソフタル酸を反応させることにより得ることができる。反応は、非プロトン性極性溶媒中、室温以下で塩基触媒の存在下に行なわれ、下記化14【一般式(VI)】で示される構造式の化合物が得られる。

【化14】

(VI)

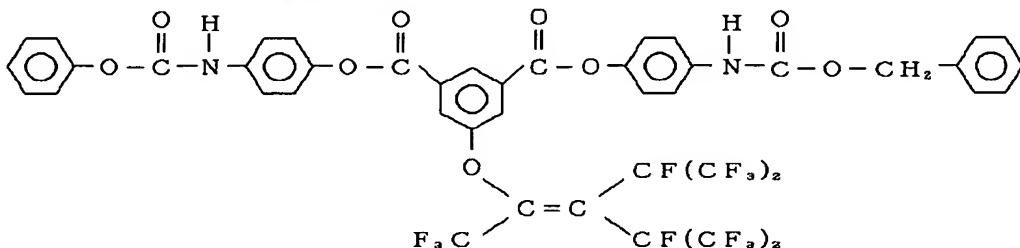
【0030】(2) 1-ヒドロキシ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼンの合成

p-アミノフェノール13.08g(0.120モル)に乾燥テトラヒドロフラン(THF)260mL、ピリジン11.38g(0.144モル)を加えた。窒素気流下、氷浴上でベンジルオキシカルボニルクロライドの30%トルエン溶液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、0℃5時間、室温で16時間反応させた。生じたビリジン塩酸塩をろ別し、ろ液をエバポレートして濃縮し、これを大量の水に注いで沈殿させた。生じた白色沈殿をろ過、減圧乾燥して、1-ヒドロキシ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼンを得た(収率65%)。この化合物の¹H-核磁気共鳴(NMR)スペクトル(溶媒アセトン-d₆、TMS標準)つぎのとおりである。

¹H-NMRスペクトル [溶媒アセトンd₆、TMS標準、δ(ppm)]
8.47(s, 1H)、8.09(s, 1H, NH, O H)、7.45~7.30(m, 7H)、6.77(d, 2H, 芳香族)、5.14(s, 2H, ベンジルのCH₂)。

【0031】(3) 5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス4-(ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)の合成

1-ヒドロキシ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン11.7g(48.0ミリモル)を乾燥THF 80mLに溶解させ、ピリジン3.79g(48.0ミリモル)、N,N-ジメチルアミノピリジン0.49g(4.0ミリモル)を加えた。ここに、窒素気流下、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド13.0g(20.0ミリモル)の乾燥THF溶液(40mL)をゆっくりと滴下した。滴下後、室温で5時間、60℃で2時間反応させた。生じたピリジン塩酸塩をろ別し、ろ液をエバポレートして濃縮してから大量の水に注いだ。生じた白色沈殿をろ過、水で洗*



【0033】(4) 5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)の合成

5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス4-(ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)10.6g(0.010モル)にTHF 50mL、5%パラジウム/カーボン2.7gを加え、水素気流下、室温で7時間攪拌した。パラジウム/カーボンをろ別し、ろ液を留去後、酢酸エチル/ヘキサンからカラム分離して、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)を得た(收率63%)。

【0034】次に、得られた5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)の分析データを示す。

①融点 149-150℃

②IRスペクトル(KBr) ν(cm⁻¹)

3468, 3388(NH₂), 1744(C=O), *

*浄した後、減圧乾燥した、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス4-(ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)を得た(收率88%)。この化合物の赤外線吸収(IR)スペクトル及び¹H-NMRスペクトルは次のとおりであった。

IRスペクトル[KBr, ν(cm⁻¹)]

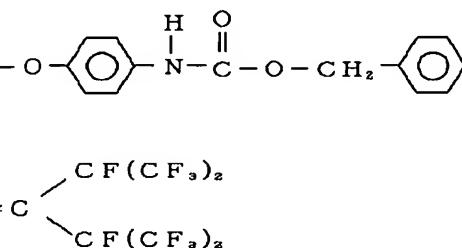
3380(N-H)、1748(C=O, エステル)、1720(C=O, ウレタン)、1548(N-H)、1242(C-F)。スペクトルを図1に示す。

10 ¹H-NMRスペクトル[溶媒アセトンd₆、TMS標準、δ(ppm)]

8.90(s, 2H, NH)、8.85(t, 1H)、8.11(s, 2H, 芳香族)、7.68(d, 4H)、7.42~7.28(m, 14H, 芳香族)、5.18(s, 4H, ベンジルのCH₂)。

【0032】上記で得られた5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス4-(ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)の構造式は、化15で表される。

【化15】



*1240(C-F)スペクトルを図2に示す。

30 ③ ¹H-NMRスペクトル(溶媒アセトン、TMS標準) δ(ppm)

8.77(t, 1H, aromatic), 8.06(s, 2H, aromatic), 7.04-7.00(m, 4H, aromatic), 6.75-6.70(m, 4H, aromatic), 4.73(s, 4H, amine), スペクトルを図3に示す。

④¹⁹F-NMRスペクトル(溶媒アセトン、ベンゾトリフルオライド標準)

δ(ppm)

40 7.25(d, 3F, CF₃), -8.15(s, 6F, CF₃), -9.43(d, 6F, CF₃), -104.23(quart., 1F, CF), -106.16(quart., 1F, CF)

スペクトルを図4に示す。

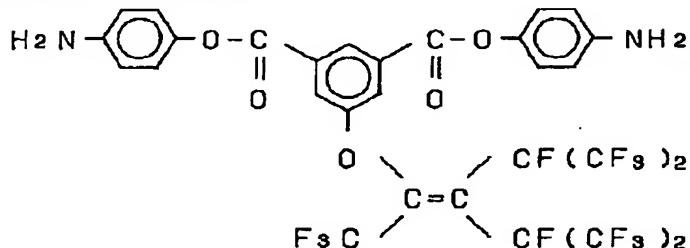
⑤元素分析表(%) :表1のとおり。

【表1】

	表1 元素分析表				
	C	H	N	F	O (残部)
理論値	43.8	1.9	3.5	40.7	10.1
実測値	43.8	2.0	3.6	40.6	10.0

【0035】以上により、目的化合物であることを確認した。この化合物の構造式は次の化16で示される。

* 【化16】



【0036】

【発明の効果】請求項1における含フッ素芳香族ジアミン化合物は新規であり、ポリイミド等の原料として有用であり、請求項3における方法により、収率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例で得られた5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-ベンジルオキシカル※

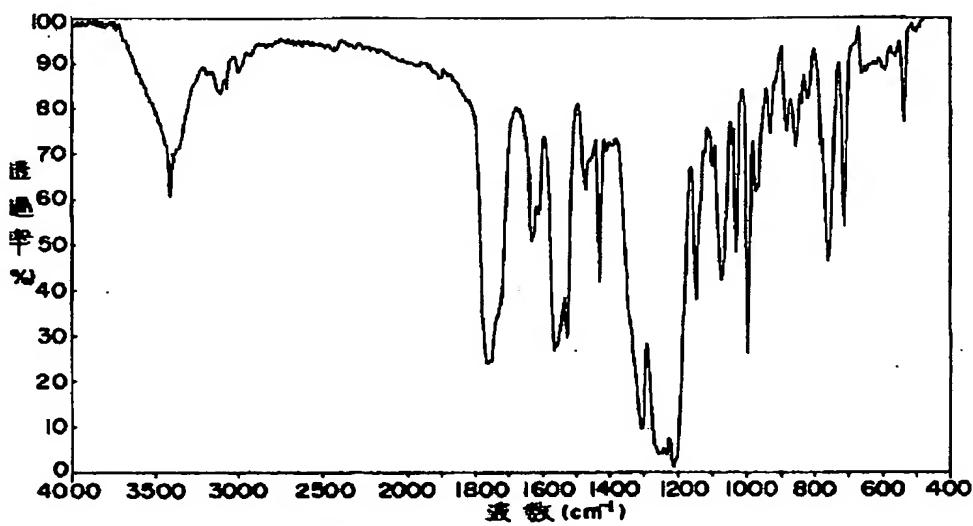
※ボニルアミノフェニルエステル)のIRスペクトルである。

【図2】 実施例で得られた5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)のIRスペクトルである。

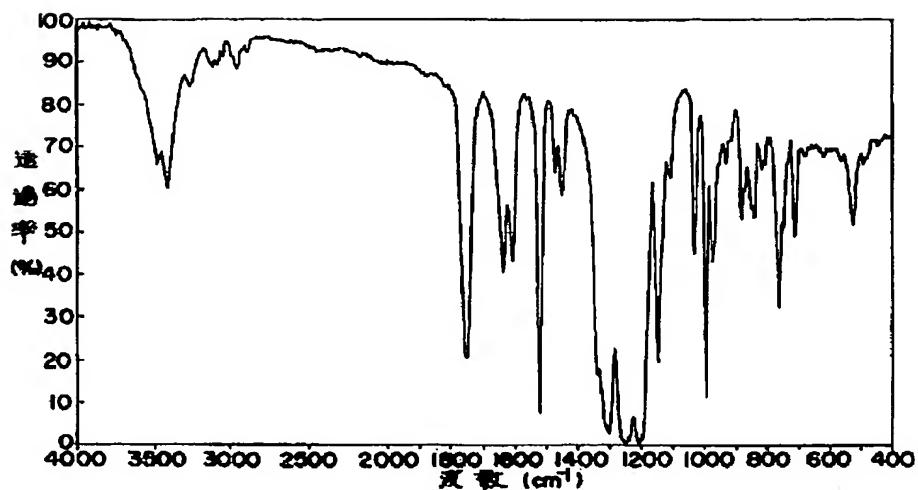
【図3】 ^1H -NMRスペクトルである。

【図4】 ^{19}F -NMRスペクトルである。

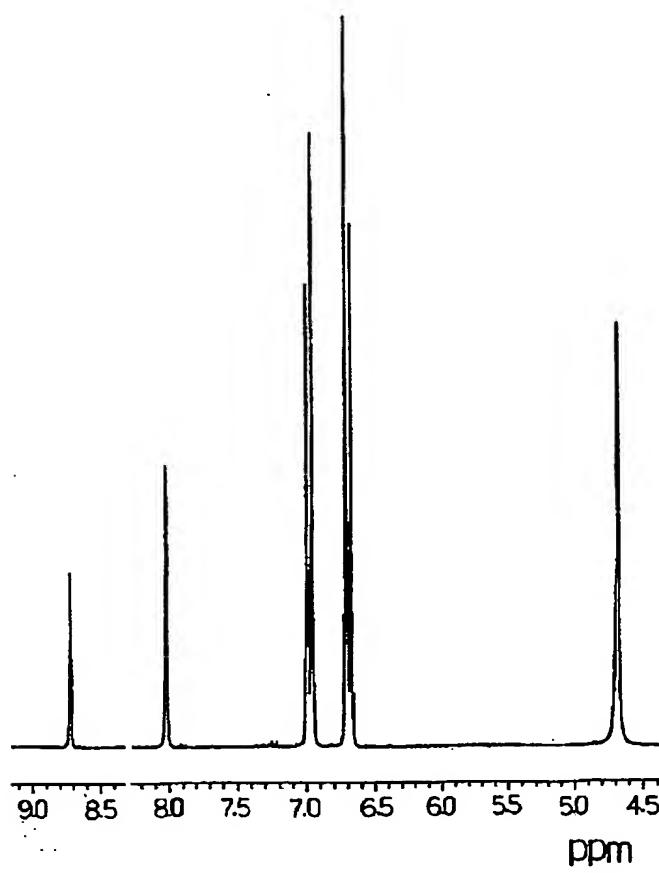
【図1】



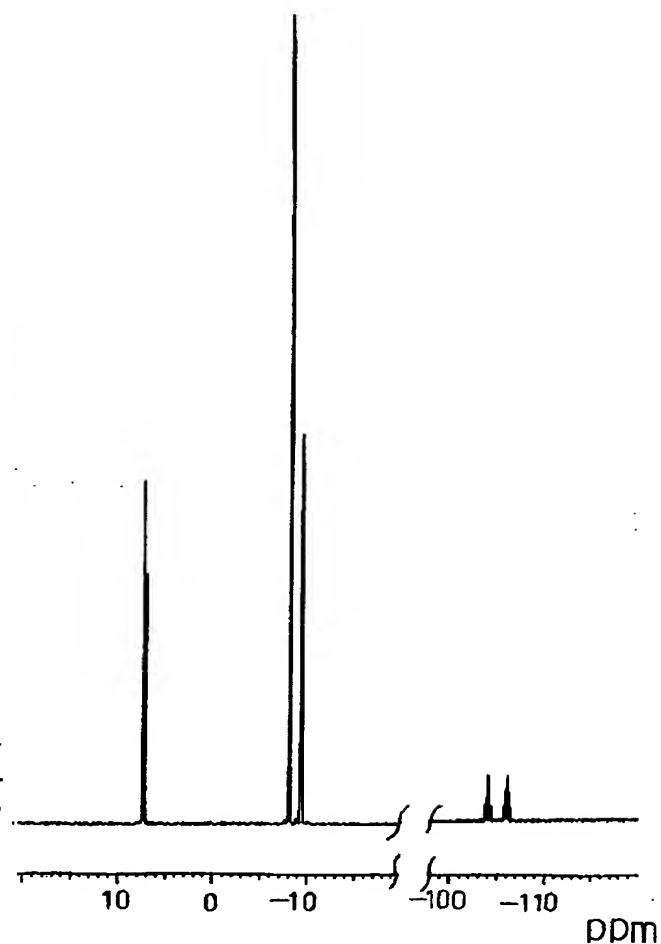
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 宮寺 康夫
茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株
式会社筑波開発研究所内